

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-238487

(P2004-238487A)

(43) 公開日 平成16年8月26日 (2004.8.26)

(51) Int. Cl. ⁷

C08F 20/22

GO2B 1/04

GO2B 1/11

F I

C08F 20/22

GO2B 1/04

GO2B 1/10

A

テーマコード (参考)

2K009

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2003-29047 (P2003-29047)
(22) 出願日 平成15年2月6日 (2003.2.6)(71) 出願人 000162076
共栄社化学株式会社
大阪府大阪市中央区南本町2丁目6番12号 サンマリオン大阪ビル(74) 代理人 100088306
弁理士 小宮 良雄(72) 発明者 武田 緒将
奈良県奈良市西九条町5丁目2番地の5
共栄社化学株式会社奈良研究所内(72) 発明者 眞野 英里
奈良県奈良市西九条町5丁目2番地の5
共栄社化学株式会社奈良研究所内(72) 発明者 竹中 直己
奈良県奈良市西九条町5丁目2番地の5
共栄社化学株式会社奈良研究所内

最終頁に続く

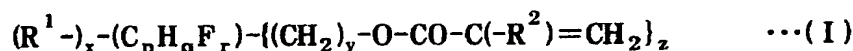
(54) 【発明の名称】 フッ素置換脂環基含有 (メタ) アクリル酸エステルおよびその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 硬くてガラス転移温度が高く屈折率が低い光学材料のための原料であるフッ素置換脂環基含有 (メタ) アクリル酸エステル、それを含む組成物、およびこの組成物から得られる硬化物を提供する。

【解決手段】 フッ素置換脂環基含有 (メタ) アクリル酸エステルは、下記化学式 (I)

【化1】



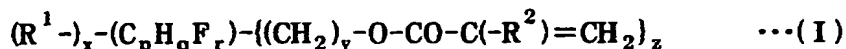
(式 (I) 中、 $-(C_pH_qF_r)-$ は、 p が 3 ~ 10、 q が 0 ~ 4、 r が 2 ~ 18 である脂環基、 x は 0 ~ 8、 y は 0 ~ 4、 z は 2 ~ 6、 R^1 は炭素数 1 ~ 10 で直鎖または分岐のアルキル基またはフルオロアルキル基、 $-R^2$ は水素原子またはメチル基を示す。) で表されるものである。重合性組成物には、この (メタ) アクリル酸エステルが含まれている。硬化物は、重合性組成物を加熱または活性エネルギー線照射することにより、得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 (I)

【化 1】



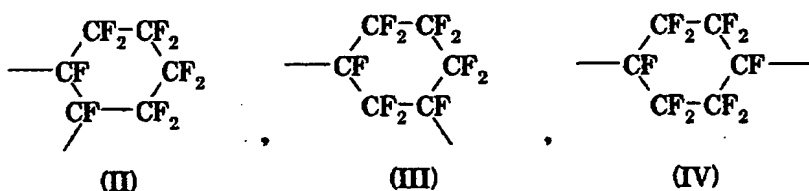
(式 (I) 中、 $-(C_pH_qF_r)-$ は、 p が 3 ~ 10、 q が 0 ~ 4、 r が 2 ~ 18 である脂環基、 x は 0 ~ 8、 y は 0 ~ 4、 z は 2 ~ 6、 R^1 は炭素数 1 ~ 10 で直鎖または分岐のアルキル基またはフルオロアルキル基、 $-R^2$ は水素原子またはメチル基を示す。 10

で表されることを特徴とするフッ素置換脂環基含有 (メタ) アクリル酸エステル。

【請求項 2】

前記化学式 (I) 中、 $-(C_pH_qF_r)-$ は、下記基 (II)、(III) または (IV)

【化 2】



20

であることを特徴とする請求項 1 に記載のフッ素置換脂環基含有 (メタ) アクリル酸エステル。

【請求項 3】

前記化学式 (I) のフッ素置換脂環基含有 (メタ) アクリル酸エステルが含まれていることを特徴とする重合性組成物。

【請求項 4】

ラジカル重合性化合物が含まれていることを特徴とする請求項 3 に記載の重合性組成物。 30

【請求項 5】

請求項 3 に記載の重合性組成物が、加熱または活性エネルギー線照射されることにより、重合した硬化物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の硬化物からなることを特徴とする光学部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低屈折率プラスチックの光学材料の原料であるフッ素置換脂環基含有 (メタ) アクリル酸エステル、それを重合成分として含む重合性組成物、この組成物から得られ光学部品等に用いられる硬化物に関するものである。 40

【0002】

【従来の技術】

眼鏡やカメラのレンズ、プリズム、光導波路、携帯電話の平面ディスプレイの光学部品、反射防止膜のような光学部品、および電子材料部品に、プラスチック材料が汎用されている。

【0003】

このようなプラスチック材料として、低屈折率、低極性、低誘電率であるフッ素原子含有の重合硬化物が用いられている。例えば、次の文献に記載されたものが知られている。

【0004】

50

【特許文献1】

特開2002-332313号公報

【0005】

この

【特許文献1】には、プラスチック材料として、鎖状パーフルオロアルキル基と不飽和基とを含有する単官能（メタ）アクリル酸エステルを重合させ架橋させた硬化物が開示されている。この硬化物は、フッ素を含有するため屈折率が低いが、原料の（メタ）アクリル酸エステルが単官能であるため架橋密度が粗になり、ガラス転移温度（ T_g ）が低くて、軟らかい。

【0006】

10

ガラス転移温度を上げるために、このような単官能（メタ）アクリル酸エステルとフッ素非含有の多官能（メタ）アクリル酸エステルとを共重合させた硬化物は、密に架橋しているため、硬くなりガラス転移温度が上昇するが、相対的にフッ素含有比が低下するため屈折率が大きくなってしまう。

【0007】

また、鎖状パーフルオロアルキル基含有多官能（メタ）アクリル酸エステルを重合させたものは、低い屈折率と高いガラス転移温度の両方を満足することが難しい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、硬くてガラス転移温度が高く屈折率が低い光学材料のための原料であるフッ素置換脂環基含有（メタ）アクリル酸エステル、それを含む組成物、およびこの組成物から得られる硬化物を提供することを目的とする。

20

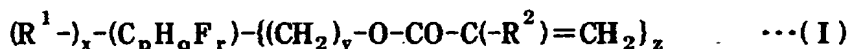
【0009】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するためになされた本発明のフッ素置換脂環基含有（メタ）アクリル酸エステルは、下記化学式（I）

【0010】

【化3】



30

【0011】

（式（I）中、 $-(C_pH_qF_r)-$ は、 p が3～10、 q が0～4、 r が2～18である脂環基、 x は0～8、 y は0～4、 z は2～6、 R^1 は炭素数1～10で直鎖または分岐のアルキル基またはフルオロアルキル基、 $-R^2$ は水素原子またはメチル基を示す。）

で表されるものである。

【0012】

このフッ素置換脂環基含有（メタ）アクリル酸エステルは、架橋して重合すると、フッ素原子により低屈折率と低極性とを発現し、脂環基によりその自由回転が制限されているので架橋が密になり、硬くて優れた耐擦傷性と、耐熱性に優れる高いガラス転移温度とを発現する。

40

【0013】

脂環基 $-(C_pH_qF_r)-$ は、3～10員環であって、不飽和基、環から分岐したアルキル基やフルオロアルキル基の側鎖を有していてもよく、その幾何異性体や光学異性体であってもよい。

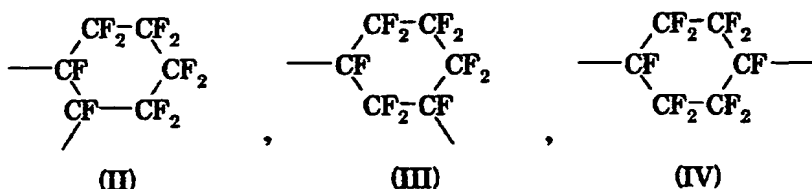
【0014】

脂環基 $-(C_pH_qF_r)-$ が、下記基（II）、（III）または（IV）

【0015】

【化4】

50



【0016】

で例示されるパーフルオロ脂環基であると好ましい。この基に結合した $-(CH_2)-$ 、 $-O-CO-C(-R^2)=CH_2-$ 、 $cis-$ 配置または $trans-$ 配置であってもよい。

【0017】

フッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステルは、例えば脂環ポリオールにフッ素化剤を反応させたり、脂環化合物とフッ素化剤とを反応させてから適宜酸化または還元させたりして、フッ素置換脂環基含有ポリオールに誘導し、これと(メタ)アクリル酸とを、酸触媒存在下で脱水してエステル化して得たものである。

【0018】

前記基(II)を有する $(C_6F_{10})-(CH_2-O-CO-CH=CH_2)_2$ で示されるフッ素置換脂環基含有アクリル酸エステルを例により具体的に説明すると、無水フタル酸をフッ素ガスでフッ素化し、リチウムアルミニウムヒドライド($LiAlH_4$)で還元後、アクリル酸とエステル化させると得られる。

【0019】

本発明の重合性組成物は、前記化学式(I)のフッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステルを含むものである。この組成物は、フッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステルを1~100重量%含んでいることが好ましい。

【0020】

重合性組成物には、フッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステルに加えさらに、ラジカル重合性化合物が含まれていてもよい。ラジカル重合性化合物は、フッ素を含有していても含有していなくてもよく、例えばアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルである(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。より具体的にはライトエステルやライトアクリレート(いずれも共栄社化学(株)製の商品名)のような(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。ラジカル重合性化合物は、重合性組成物中、0~99重量%含まれていることが好ましい。

【0021】

重合性組成物は、重合開始剤や反応促進剤を0.01~20重量%含んでいてもよい。

【0022】

本発明の硬化物は、前記の重合性組成物を加熱または活性エネルギー線照射することにより、フッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステルが架橋して重合したものである。

【0023】

活性エネルギー線は、例えば、紫外線、電子線、放射線が挙げられる。

【0024】

この組成物を、加熱または活性エネルギー線照射すると、(メタ)アクリル酸エステルの不飽和基同士や、(メタ)アクリル酸エステルの不飽和基とラジカル重合性化合物の不飽和基とが、速やかに架橋する。架橋が逐次繰り返されて、遂には、3次元的な網目状に架橋して重合した硬化物が形成される。

【0025】

フッ素置換脂環基は、自由度が制御されており剛直であって、占有体積が小さい。そのため、この(メタ)アクリル酸エステルが密に架橋して硬化物を形成する結果、この硬化物は、硬くて、ガラス転移温度が高い。また、この硬化物は、その表面に、表面エネルギーを低下させる化学的に安定なフッ素置換脂環基由来のフッ素原子が多数露出しているの

、耐薬品性に優れているうえ、塵埃を吸着せず防汚性に優れている。

【0026】

硬化物は、フッ素含有量が多いほど、低い屈折率を示す。硬化物中のフッ素含有量は、フッ素置換脂環基—(C, H, F)—の炭素数およびフッ素数を変えたり、側鎖の炭素数およびフッ素数を変えたり、フッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステルとラジカル重合性化合物との配合比率を変えたりした組成物を、重合させて硬化させることによって調整できる。これにより所望の低い屈折率の重合硬化物が得られる。

【0027】

この硬化物は、光学部品に好適に用いられる。

【0028】

【実施例】

本発明の実施例を詳細に説明する。

【0029】

以下、本発明を適用するフッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステルを合成した例を、合成例AおよびBに示す。

【0030】

(合成例A)

フッ素置換脂環基含有ポリオールであるパーフルオロ(シクロヘキサン)-1,2-ジメタノール130g、アクリル酸115g、p-トルエンスルホン酸9g、メトキノン0.4g、およびハイドロキノン0.01gを、トルエン100gとシクロヘキサン70gとの混合溶媒に溶解した。この反応液に60mL/分の流量で空気を吹込みながら、20時間還流させて、脱水させエステル化反応を行った。反応終了後、10%炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、有機層を濃縮すると、フッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステルが得られた。

【0031】

(合成例B)

フッ素置換脂環基含有ポリオールとして1,4-パーフルオロ(シクロヘキサン)ジメタノールを130g使用したこと以外は、合成例Aと同様にして、フッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステルを得た。

【0032】

以下に、得られた(メタ)アクリル酸エステルを用いて本発明を適用する重合性組成物を調製した例を、実施例1~3に示す。また、本発明を適用外の重合性組成物を調製した例を、比較例1~3に示す。

【0033】

(実施例1)

合成例Aで得たフッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステルの100重量部と、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンであるイルガキュア184(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製の商品名)5重量部とを混合して、液状の重合性組成物を調製した。

【0034】

(実施例2)

フッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステルとして、合成例Bで得たフッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステルの100重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、液状の重合性組成物を調製した。

【0035】

(実施例3)

合成例Aで得たフッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステルの90重量部と、トリメチロールプロパントリアクリレートであるライトアクリレートTMP-A(共栄社化学(株)製の商品名)10重量部と、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンであるイルガキュア184(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製の

10

20

30

40

50

商品名) 5重量部とを混合して、液状の重合性組成物を調製した。

【0036】

(比較例1)

実施例1のフッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステル代わりに、1, 8-ビス(アクリロイルオキシ)-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロオクタンを100重量部用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合性組成物を調製した。

【0037】

(比較例2)

実施例1のフッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステル代わりに、1, 7-ビス(アクリロイルオキシ)-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘプタンを100重量部用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合性組成物を調製した。

【0038】

(比較例3)

実施例1のフッ素置換脂環基含有(メタ)アクリル酸エステル代わりに、1, 4-シクロヘキサジメタノールジアクリレート(100重量部用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合性組成物を調製した。

【0039】

実施例1~3および比較例1~3で得られた重合性組成物について、外観の観察、および屈折率の測定を行った。さらに夫々の組成物を架橋重合させて形成した膜状の重合硬化物について、硬化性の観察、屈折率の測定、ガラス転移温度の測定、耐擦傷性および耐薬品性試験を行った。

【0040】

(重合性組成物の外観観察)

組成物の外観について、目視により透明、白濁のいずれであるかを観察した。

【0041】

(重合性組成物の屈折率測定)

アッペ屈折計(アタゴ(株)製)により、25℃での重合性組成物の屈折率を測定した。

【0042】

(硬化物の硬化性試験)

次に夫々の組成物を、ガラス板上に膜厚10μmとなるように塗工した。これに、紫外線照射装置(日本電池(株)製)で80W高圧水銀灯を用いて約700mJ/cm²の紫外線を照射し、組成物を重合させて、硬化物を得た。硬化物を指で触ったとき、硬く十分に重合していたものを良好、軟らかく液状の組成物が残存しており重合が不十分であったものを不良とする2段階で、硬化性を評価した。

【0043】

(硬化物の屈折率測定)

夫々の組成物を、ガラス板上に膜厚100μmとなるように塗工し、硬化性試験と同様に紫外線照射装置で重合させて、硬化物を得た。この硬化物をガラス板から剥離し、アッペ屈折計により、25℃での屈折率を測定した。

【0044】

(硬化物のガラス転移温度測定)

夫々の組成物を、離型処理が施されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に膜厚100μmとなるように塗工し、硬化性試験と同様に紫外線照射装置で重合させて、硬化物とした。この硬化物をフィルムから剥離し、動的粘弾性測定器(TAインスツルメンツ社製)により、ガラス転移温度(T_g)を測定した。

【0045】

(硬化物の耐擦傷性試験)

夫々の組成物を、ガラス板上に膜厚10μmとなるように塗工し、硬化性試験と同様に紫外線照射装置で重合させて、硬化物とした。100g/cm²の荷重をかけた規格000

0のステールウールでこの硬化物を10往復擦り、硬化物表面の傷の発生の程度を目視により観察した。

【0046】

(硬化物の耐薬品性試験)

夫々の組成物を、ガラス板上に膜厚10 μ mとなるように塗工し、硬化性試験と同様に紫外線照射装置で重合させて、硬化物とした。得られた硬化物に、3%塩酸水溶液、3%水酸化ナトリウム水溶液を夫々1滴ずつ落とし、室温下で30分放置後、拭き取り、硬化物の外観変化を目視により観察した。

【0047】

これらの試験についての結果を表1に示す。

10

【0048】

【表1】

表 1

			実 施 例			比 較 例		
			1	2	3	1	2	3
重 合 性 組 成 物 の 配 合 比 (重 量 部)	フッ素置換脂環基含有 (メタ)アクリル酸エステル (合成例A)		100		90			
	フッ素置換脂環基含有 (メタ)アクリル酸エステル (合成例B)			100				
	トリメチロールプロパン トリアクリレート				10			
	ビス(アクリロイルオキシ)- トデカフルオロオクタン					100		
	ビス(アクリロイルオキシ)- デカフルオロヘプタン						100	
	シクロヘキサジメチロール ジアクリレート							100
	イルカキュア 184		5	5	5	5	5	5
物 性	重 合 性 組 成 物	外 観	透明	透明	透明	透明	透明	透明
		屈折率	1.40	1.40	1.42	1.38	1.40	1.48
	硬 化 物	硬化性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
		屈折率	1.43	1.43	1.45	1.41	1.43	1.51
		Tg (°C)	150	130	180	80	90	140
		耐擦傷性	殆んど 傷なし	殆んど 傷なし	殆んど 傷なし	はっきりと 傷あり	殆んど 傷なし	殆んど 傷なし
		耐薬品性 (塩酸)	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
		耐薬品性 (水酸化ナトリウム)	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	僅かに 白化

【0049】

表1から明らかなように、実施例1～3の重合性組成物は、外観が透明であり、それらを架橋重合させた膜状の硬化物は、硬化性、耐擦傷性、耐薬品性に優れ、屈折率が1.43～1.45と低く、ガラス転移温度が100℃以上と高い。

【0050】

一方、直鎖のフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステルを含む比較例1および2の組成物を重合させた硬化物は、炭素数がほぼ同数のフッ素置換脂環基含有(メタ)ア

10

20

30

40

50

クリル酸エステルを含む実施例 1 および 2 の組成物由来の硬化物と比較すると、屈折率はほぼ同等であるが、ガラス転移温度が 40～70℃も低く、さらに耐擦傷性が悪い。また、フッ素を有しない脂環基含有（メタ）アクリル酸エステルを含む比較例 3 の組成物と重合させた硬化物は、フッ素を有し炭素骨格が同じである脂環基含有（メタ）アクリル酸エステルを含む実施例 2 の組成物由来の硬化物と比較すると、ガラス転移温度はほぼ同じであるが、屈折率が高いうえ、耐薬品性が悪い。

【0051】

なお、重合性組成物中の重合開始剤は、パーブチル PV（日本油脂（株）製の商品名）のような有機過酸化化物で例示される熱重合開始剤；イルガキュア 184、ダロキュア 1173（いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製の商品名）のようなアセトフェノン系開始剤、ベンゾイン、イルガキュア 651（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製の商品名）のようなベンゾイン系開始剤、KAYACURE BP-100、KAYACURE BMS（いずれも日本化薬（株）製の商品名）のようなベンゾフェノン系開始剤、KAYACURE DETX-S、KAYACURE CTX（いずれも日本化薬（株）製の商品名）のようなチオキサントン系開始剤が例示される紫外線重合開始剤であってもよい。重合性組成物中の反応促進剤は、KAYACURE DMBI、KAYACURE EIPA（いずれも日本化薬（株）製の商品名）で例示される 3 級アミンであってもよい。

【0052】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように本発明のフッ素置換脂環基含有（メタ）アクリル酸エステルは、低屈折率プラスチックの光学材料の原料として使用される。

【0053】

このフッ素置換脂環基含有（メタ）アクリル酸エステルが含まれた重合性組成物を重合させた硬化物は、低屈折率である。さらにこの硬化物は、耐擦傷性・耐薬品性・防汚性に優れ、ガラス転移温度が高く耐熱性に優れている。

【0054】

この硬化物は、光の反射を忌避すべき眼鏡やカメラのレンズ等の光学部品、平面ディスプレイ等の反射防止膜のような光学材料として、有用である。この硬化物で形成した光学部品や反射防止膜は、長時間、傷が付かず加熱や薬品に安定であるので、光学部品の交換や反射防止膜の再塗布の必要がない。

【0055】

またこの硬化物は、誘電率が低いので電子材料部品として、また光吸収損失が低いので光導波路としても用いられる。この硬化物は、フォトマスクを使用した活性エネルギー線によるパターニングを行なうために用いることもできる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2K009 AA02 CC24 CC26 DD02 DD05 EE05
4J100 AL08P BB07P CA01 DA25 DA36 DA63 JA32